

**STEEL CORD ADHESIVE RUBBER COMPOSITION AND STEEL CORD'- RUBBER COMPOSITE USING THE SAME**

Patent Number: JP2000017115  
Publication date: 2000-01-18  
Inventor(s): FUKUHARA NOBUHIKO  
Applicant(s):: BRIDGESTONE CORP  
Requested Patent: ☐ JP2000017115 (JP00017115)  
Application Number: JP19980186183 19980701  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L21/00 ; B60C1/00 ; C08K3/26  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a steel cord adhesive rubber composition having enhanced deterioration tolerant adhesiveness for steel cord by mixing a rubber component and a specific amount of a water-resistant, acid-receiving agent.

**SOLUTION:** This composition is obtained by mixing (A) 100 pts. wt. of a rubber component (e.g. natural rubber and synthetic rubber such as butadiene rubber and isoprene rubber, preferably one containing natural rubber and/or synthetic isoprene rubber at 50 wt.% or more) and (B) 0.5-20 pt(s). wt., preferably 0.5-10 pt(s).wt., of a water-resistant, acid-receiving agent e.g. complex basic carbonate of aluminum and magnesium, preferably a compound shown by the formula  $[Mg(1-x)Al_x(OH)_2]^{x+} \cdot x/2 (CO_3)^{2-} \cdot mH_2O$  ( $x$  is 0.3-0.5; ( $m$ ) is 0-5).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17115

(P2000-17115A)

(43) 公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	C
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186183

(22) 出願日 平成10年7月1日(1998.7.1)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 福原 信彦

東京都小平市小川東町3-5-5-743

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC081

BB181 BB241 DA087 DE146

DE256 DE266 FD017 FD206

GN01

(54) 【発明の名称】 スチールコード接着性ゴム組成物及びそれを用いたスチールコード-ゴム複合体

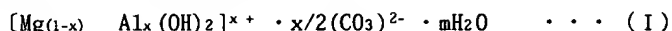
(57) 【要約】

【課題】 スチールコードに対する耐劣化接着性を向上させたスチールコード接着性ゴム組成物、及びこのものとスチールコードとからなるスチールコード-ゴム複合体を提供すること。

【解決手段】 (A) ゴム成分と、その100重量部当たり、(B) 耐水性受酸剤0.5~20重量部を含有するスチールコード接着性ゴム組成物、及びこのゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコード-ゴム複合体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ゴム成分と、その 100 重量部当たり (B) 耐水性受酸剤 0.5～20 重量部を含有するこ



(式中、x は 0.3～0.5 の数、m は 0～5 の数を示す。) で表される化合物である請求項 1 記載のスチールコード接着性ゴム組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物とスチールコードからなるスチールコードーゴム複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

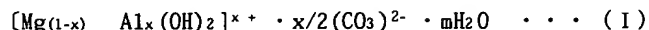
【発明の属する技術分野】 本発明は、スチールコード接着性ゴム組成物及びそれを用いたスチールコードーゴム複合体に関し、さらに詳しくは、スチールコードに対する耐劣化接着性を向上させたスチールコード接着性ゴム組成物、及びこのものとスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、自動車用タイヤやコンベアベルトなどのゴム製品においては、その性能を向上させるために、スチールコードが補強材として使用されている。特に自動車用タイヤについては、タイヤ走行による発熱によりスチールコードとゴムとの接着層が破壊されれば致命的なタイヤ故障の原因となるので、スチールコードとゴムとの間の接着性をさらに向上させることが望まれる。従来、このスチールコードには、ゴムとの接着力を高め、その補強効果を高めるために、通常黄銅メッキが施されている。そして、このスチールコードと接するコーティングゴム組成物には、ゴムとの接着力を高めるため、接着促進剤として、通常有機酸の金属塩が配合されている。一方、加硫処理において、スチールコードとゴム相間に接着層を形成させるには水分が必要であり、また使用中にゴム劣化により生成した水分や外部から侵入した水分によって、該接着層が破壊されることが知られている。水分による接着層の破壊は、接着促進剤として使用する有機酸の金属塩が水分によって溶解すること起因するものである。したがって、水分により溶解した有機酸の金属塩を不活性化することができれば、接着層の破壊が抑制され、耐劣化接着性を向上させ得ることが期待される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、スチールコードに対する耐劣化接着性を向上させたスチールコード接着性ゴム組成物、及びこのもの



(式中、x は 0.3～0.5 の数、m は 0～5 の数を示す。) で表される化合物を好ましいものとして挙げることができる。

【0007】 この一般式 (I) で表される耐水性受酸剤は、アルミニウム・マグネシウムの複合塩基性炭酸塩の

とを特徴とするスチールコード接着性ゴム組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の耐水性受酸剤が、一般式 (I)

とスチールコードからなるスチールコードーゴム複合体を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、アルミニウム・マグネシウムの複合塩基性炭酸塩などの耐水性受酸剤は、ゴムの劣化で生成した水分や外部から侵入した水分によって溶解した有機酸の金属塩を不活性化し得ること、そしてこのものを特定の割合で含有するゴム組成物が、その目的に適合し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) ゴム成分と、その 100 重量部当たり (B) 耐水性受酸剤 0.5～20 重量部を含有することを特徴とするスチールコード接着性ゴム組成物を提供するものである。また、本発明は、上記ゴム組成物とスチールコードからなるスチールコードーゴム複合体をも提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明のゴム組成物における

(A) 成分であるゴム成分としては、天然ゴムや合成ゴムが用いられる。合成ゴムとしては、例えばブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、好ましくは臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム (具体的にはイソブチレンと p-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM) なども好適なものとして挙げることができる。

【0006】 本発明におけるゴム成分は、スチールコードを補強材とするゴム製品の用途に応じて、天然ゴム及び上記合成ゴムの中から、適宜一種又は二種以上選択して用いられるが、該 (A) 成分としては、特に接着性及びゴム破壊特性などの面から、天然ゴム及び/又は合成イソプレンゴムを 50 重量%以上の割合で含有するゴム成分が好適である。本発明のゴム組成物においては、

(B) 成分として耐水性受酸剤が用いられる。この耐水性受酸剤としては、アルミニウム・マグネシウムの複合塩基性炭酸塩が好ましく用いられるが、具体的には一般式 (I)

代表例であって、耐水性、無毒性、白色性に優れた化合物である。このものは、 $\text{CO}_3^{2-}$  がイオン交換性を有し、酸を中和するとともに、ハロゲンイオンをイオン交換反応で構造中に取り込み、完全に不活性化する性質を有している。したがって、この化合物を (B) 成分とし

てゴム組成物中に含有させることにより、スチールコード-ゴム複合体を使用中にゴムの劣化により生成した水分や外部から侵入してきた水分によって溶解された接着促進剤である有機酸の金属塩を不活性化し、接着層の破壊を抑制することにより、耐劣化接着性を向上させる。前記一般式(1)で表される耐水性受酸剤としては、例えばDHT〔協和化学工業(株)製、商品名〕などを、市販品として入手することができる。本発明の組成物における(B)成分の耐水性受酸剤の含有量は、(A)成分であるゴム成分100重量部当たり、0.5~20重量部の範囲で選ばれる。この含有量が0.5重量部未満では耐劣化接着性の向上効果が十分に発揮されず、20重量部を超えるとゴム組成物の耐疲労性及び作業性が低下する。耐劣化接着性、耐疲労性及び作業性を考慮すると、この耐水性受酸剤の好ましい含有量は、0.5~10重量部の範囲である。

【0008】本発明のゴム組成物においては、通常、従来スチールコード接着性ゴム組成物において慣用されている各種接着促進剤が含有される。これにより初期接着性および耐劣化接着性を一段と向上させることができる。この接着促進剤としては、例えば有機酸の金属塩、特に有機酸のコバルト塩が好ましく挙げられる。ここで、有機酸としては、飽和、不飽和、あるいは直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。また、かかる有機酸は金属が多価の場合はその一部をホウ素或いはホウ酸などを含有する化合物と置換することもできる。有機酸の金属塩の配合量としては、ゴム成分100重量部に対して、金属元素含有量として、0.1~0.3重量部を配合することが好ましい。

【0009】また、本発明のゴム組成物には、通常硫黄が含有される。この硫黄の含有量は、前記(A)成分100重量部当たり、3~8重量部の範囲が好ましい。この含有量が3重量部未満では接着力発現の元となる $Cu_xS$ (スチールコードの黄銅メッキ中の銅と硫黄との反応により生成する。)の生成に充分な硫黄を提供することができず、接着力が不十分になるおそれがある。また、8重量部を超えると $Cu_xS$ が過剰に生成するため、肥大化した $Cu_xS$ の凝集破壊が起こり、接着力が低下するとともに、ゴム組成物の耐熱老化性も低下する傾向がみられる。さらに、本発明のゴム組成物には、前記各成分以外に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。具体的には、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類、メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム類などの加硫促進剤、酸化亜

鉛等の加硫促進剤、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤等である。

【0010】これらのうち、カーボンブラックやシリカなどの充填剤は加硫ゴムの引張り強さ、破断強度、引張応力、硬さなどの増加、及び耐摩耗性、引張り抵抗性の向上などの補強剤として知られており、酸化亜鉛は脂肪酸と錯化合物を形成し、加硫促進効果を高める加硫促進剤として知られている。また、本発明のゴム組成物が適用されるスチールコードは、ゴムとの接着層を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されていることが好ましく、特に黄銅メッキ処理が施されているものが好適である。スチールコードの黄銅メッキ中のCu含有率が75重量%以下、好ましくは55~70重量%で、良好で安定な接着が得られる。なお、スチールコードの撚り構造については特に制限はない。本発明は、また前記のスチールコード接着性ゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコード-ゴム複合体をも提供するものであり、この複合体は、例えば自動車用タイヤやコンベアベルトなどの工業用ゴム製品の性能を向上させるための補強材として好適に用いられる。

#### 【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1~6及び比較例1~4

天然ゴム100重量部に対し、カーボンブラック〔東海カーボン(株)製、N330〕50重量部、酸化亜鉛2重量部、加硫促進剤N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド〔大内新興化学工業(株)製、商品名：ノクセラ-DZ〕1重量部、老化防止剤N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン〔大内新興化学工業(株)製、商品名：ノクラック6C〕2重量部、硫黄5重量部、接着促進剤(ローヌブーラン社製、商品名：マノボンドC22.5)0.7重量部及び第1表に示す量の耐水性受酸剤DHT〔協和化学工業(株)製〕を配合し、ゴム組成物を調製した。各ゴム組成物について、以下に示す方法により、耐劣化接着性、ムーニー粘度及び耐亀裂生長性を求めた。結果を第1表に示す。

#### (1) 耐劣化接着性

黄銅メッキ(Cu:63重量%, Zn:37重量%)したスチールコード(1×5構造、索線径0.25mm)を12.5mm間隔で平行に並べ、このスチールコードを両側から各ゴム組成物からなるシートでコーティングして、これを160℃×20分間の条件で加硫し、厚さ12.5mmのサンプルを作製した。このサンプルを温度60℃、湿度80%、酸素分圧4kgf/m<sup>2</sup>の雰囲気下で一週間劣化させたのち、ASTM D-2229に準

拠して、スチールコードを引抜き、その際の引抜き力を測定し、実施例 4 の値を 100 として指数表示した。数値が大きいほど良好である。

(2) ムーニー粘度

JIS K6300-1994 に準拠して、130℃でムーニー粘度 ML<sub>1+4</sub> (130) を測定した。数値が小さいほど加工性が良好である。

(3) 耐亀裂生長性

J. Appl. Polym. Sci. (1965),

9, 1233-1251 Lake, G. J. & Lindley, P. B. に準拠して、JIS 3 号型試験片に 0.5 mm の予亀裂を付け、亀裂生長速度  $dc/dn$  (mm/cycle) を測定した (測定条件: 温度 = 80℃, 歪エネルギー = 1 kJ/m<sup>2</sup>)。なお、数値が大きいほど耐亀裂生長性が良好である。

【0012】

【表 1】

第 1 表

	DHT (重量部)	耐劣化接着性	ムーニー粘度 [ML <sub>1+4</sub> (130)]	$dc/dn$ (mm/cycle) ( $\times 10^{-5}$ )
比較例 1	0	30	10	5
比較例 2	0.2	32	10	5
実施例 1	0.5	50	10	5
実施例 2	2	70	10	5
実施例 3	5	80	10	5
実施例 4	10	100	15	5
実施例 5	15	100	15	4
実施例 6	20	100	15	4
比較例 3	30	90	30	2
比較例 4	50	20	50	1

【0013】また、実施例 4 及び比較例 1 のゴム組成物を用いたベルト層を有するタイヤのドラム試験を行った結果、スチールコードとゴム相とが分離するまでの時間は、実施例 4 のものは 2000 時間であり、比較例 1 のものは 1000 時間であった。

【0014】

【発明の効果】本発明のスチールコード接着性ゴム組成物は、スチールコードとゴム相との間の接着層が水分により破壊されるのを抑制し、生産性を落とすことなく、高温高湿下において、耐久性の優れたタイヤを提供することができる。